

Blaufärbung geschwächt ist, bei noch größerem Überschuß kann man die relativ leichte Löslichkeit des Natriumacetats in absol. Alkohol benutzen, um Acetat-Ion auf Kosten von  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{Cl}'$  usw. so weit anzureichern, daß sein Nachweis einwandfrei geführt werden kann.  $\text{SO}_4''$  und  $\text{PO}_4'''$  werden mittels  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  entfernt;  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  in nicht zu großem Überschuß stört die Jod-Reaktion nicht.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn das Acetat-Ion, zumal in sehr kleiner Menge, neben einem großen Überschuß anderer organischer Anionen vorliegt. In den Fällen, wo die Art der anderen Anionen annähernd bekannt ist, bietet sich jedoch auch hier häufig die Möglichkeit, die anderen Anionen durch einfache Operationen (Wasserdampf-Destillation, Oxydation, Fällungsverfahren) der Hauptmenge nach abzutrennen, so daß sich die Jod-Lanthanacetat-Reaktion ohne Störung anwenden läßt. Ein Nachweis der Essigsäure neben Propionsäure und eine Unterscheidung von dieser ist allerdings auf diesem Wege nicht möglich und kann nur mikrochemisch, mit Hilfe der Natrium-uranylacetat-Reaktion, bewerkstelligt werden<sup>20</sup>).

#### Zusammenfassung.

Das aus Lanthannitrat- oder -chlorid-Lösung durch Alkali gefällte basische Lanthan-salz hat nur bei Gegenwart von Acetat- oder Propionat-Ion die Fähigkeit zur Bildung gefärbter Jodverbindungen. Die „Jod-Lanthan-Reaktion“ ist eine hochempfindliche Reaktion auf Acetat- oder Propionat-Ion.

Die Bildung der blauen Jodverbindung scheint nicht an einen bestimmten kolloid-chemischen Zustand der basischen Salze, sondern an eine bestimmte, dem basischen Acetat und Propionat eigentümliche Atomgruppierung gebunden zu sein.

Unter den seltenen Erden liefern nur die am stärksten basischen — Lanthan, Praseodym und Neodym — gefärbte Jodverbindungen; auch in bezug auf das Kation besteht also eine deutliche Spezifität.

Die Anwendung der „Jod-Lanthan-Reaktion“ a) zum Nachweis des Lanthans, b) zum Nachweis der Essigsäure wird besprochen.

Für freundliche Durchsicht der Arbeit sprechen wir Hrn. Prof. Freundlich unsern herzlichen Dank aus.

### 443. Max Bergmann und Werner Freudenberg: Über Gentiobial und die Ringstruktur des Glucals. (13. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Die Doppelbindung des Triacetyl-glucals und des freien Glucals sitzt zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2. Dies ist bewiesen durch die Ozon-Oxydation von Triacetyl-glucal zu Acetyl-arabinose<sup>1)</sup>, durch die Umwandlung von Triacetyl-glucal-dibromid in Glucosazon<sup>1)</sup> und durch die Oxydation von freiem Glucal zu Mannose<sup>2)</sup>. Jedoch sagt keiner von diesen Versuchen etwas aus über die Spannweite der Sauerstoff-Brücke, die am Kohlenstoff 1

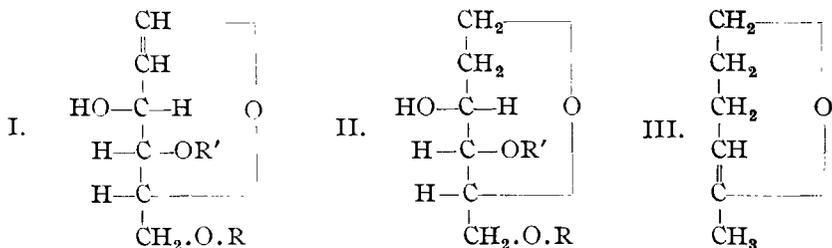
<sup>20</sup>) vergl. D. Krüger und E. Tschirch, Mikrochemie, im Druck; Pharmaz.-Ztg. 1929, Nr. 69.

<sup>1)</sup> E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte, B. 53, 509 [1920].

<sup>2)</sup> M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921].

ihren Ausgangspunkt haben muß. E. Fischer, Bergmann und Schotte haben eine 1.4-Sauerstoff-Brücke angenommen. Aber schon Bergmann und Miekeley<sup>3)</sup> haben darauf hingewiesen, daß neben einer furoiden Struktur ebensogut eine pyroide in Betracht gezogen werden muß. In der Zwischenzeit ist die Struktur der Cellobiose als 4-Glucosido-glucose festgelegt worden. Da demnach Cellobial ein 4-Glucosido-glucal ist<sup>4)</sup>, scheidet für Cellobial und ebenso für das Glucal selbst die 1.4-Sauerstoff-Brücke aus<sup>5)</sup>.

Um den Struktur-Beweis beim Glucal zum Abschluß zu bringen, hielten wir es für notwendig, das Vorliegen eines Siebenrings, also einer 1.6-Sauerstoff-Brücke auszuschließen. Daß die Möglichkeit eines solchen Ringystems in der Zuckergruppe durchaus gegeben ist, beweist das Laevoglucosan. Wir benützten für unsere Beweisführung das Gentiobial, dessen Hexacetyl-Derivat wir durch Behandlung von Aceto-bromgentiobiose mit Zinkstaub und Essigsäure unschwer gewinnen konnten. Aus dem Gentiobial spalteten wir die Acetylcgruppen durch Behandlung mit methylalkohol. Ammoniak ab, hydrierten das freie Gentiobial katalytisch zu Hydrogentiobial, das wir mittels Emulsins in Traubenzucker und Hydroglucal zerlegen konnten. Aus dieser Reaktionsfolge ergibt sich unter Berücksichtigung der eingangs gemachten Darlegungen für Gentiobial die Struktur eines 6-Glucosido-glucals (Ia), für Hydrogentiobial die eines 6-Glucosido-hydroglucals (IIa), für Glucal die Struktur Ib, für Hydro-glucal IIb; Cellobial ist ein 4-Glucosido-glucal entsprechend Ic, Lactal ein 4-Galaktosido-glucal ebenfalls entsprechend Ic.



a) R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = H, b) R = H; R' = H, c) R = H; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>.

Glucal ist demnach nicht, wie E. Fischer aus der grünen Fichtenholz-Reaktion geschlossen hat, ein Furan-Derivat, sondern ein Pyran-Derivat. Die am Anhydro-acetobutylalkohol III gewonnene Erkenntnis<sup>6)</sup>, daß ungesättigte Pyran-Derivate charakteristische Farbreaktionen mit Fichtenholz-Salzsäure geben, hat sich damit als Wegweiser zur Klarstellung der Struktur der Glucal bewährt.

Über die Gewinnung der benötigten Gentiobiose aus Amygdalin berichtet der Versuchs-Teil.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Gewährung von Mitteln ehrerbietigsten Dank aus.

<sup>3)</sup> B. 55, 1390 [1922].

<sup>4)</sup> Glucal und Cellobial haben das gleiche Glucal-Ringsystem, da sie beide das gleiche Hydro-glucal liefern. E. Fischer und K. v. Fodor, B. 47, 2057 [1914].

<sup>5)</sup> vergl. M. Bergmann und W. Breuers, A. 470, 38 [1929].

<sup>6)</sup> M. Bergmann und A. Miekeley, a. a. O.

**Beschreibung der Versuche.**

## Heptacetyl-gentiobiose.

Zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungsreihe benötigten wir größere Mengen von Oktacetyl-gentiobiose bzw. Gentiobiose. Die üblichen Darstellungs-Verfahren für dieses Disaccharid waren dafür zu umständlich und zeitraubend. Den Weg zu einer bequemeren Darstellung wies uns die Angabe von K. Freudenberg, H. Töpffer und C. Andersen<sup>7)</sup>, daß man Amygdalin durch katalytische Hydrierung spalten kann. Wir fanden es für unsere Zwecke einfacher, die Reaktion am Heptacetyl-Derivat des Amygdalins durchzuführen, um direkt zu einem Acetyl-Derivat der Gentiobiose zu gelangen, das leichter aus dem Reaktionsgemisch abtrennbar sein mußte. Obwohl die Katalyse des Acetyl-amygdalins nach unseren Beobachtungen in mehreren Richtungen verläuft, ermöglicht sie doch, in kurzer Zeit beträchtliche Mengen von Heptacetyl-gentiobiose zu bereiten. Das Verfahren dürfte gegenwärtig auch den bequemsten Weg zur Gewinnung von freier Gentiobiose bieten.

5 g Heptacetyl-amygdalin<sup>8)</sup> wurden in 30 ccm heißem Eisessig gelöst, die Lösung rasch abgekühlt und, unbekümmert um die erfolgende Wiederabscheidung, alsbald mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium-Mohr nach Wieland-Tausz-Putnoký behandelt. Nach 10 Min. war das Ausgangsmaterial gelöst, und nach etwa 2 Stdn. waren 365 ccm Wasserstoff (20°, 772 mm) verbraucht, was etwa 2 $\frac{1}{2}$  Mol. entspricht. Die filtrierte Eisessig-Lösung wurde jetzt unter vermindertem Druck bis zur starken Krystallisation eingengt und die abgeschiedene Heptacetyl-gentiobiose 2–3-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 1.3 g, entspr. 30% d. Th.

Die luft-trockne Substanz nahm bei 78° und 0.5 mm über Phosphorpentoxyd kaum an Gewicht ab.

0.1092 g Sbst.: 0.1959 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>18</sub> (636.29). Ber. C 49.03, H 5.70. Gef. C 48.93, H 5.68.

Heptacetyl-gentiobiose zeigt in wasser-freiem Pyridin Mutarotation. 3 Min. nach der Auflösung war:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +1.02^{\circ} \times 3.9933/1 \times 0.9859 \times 0.1170 = +35.31^{\circ}.$$

Nach 3 Stdn. war die Enddrehung mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +30.4^{\circ}$  erreicht. Als dieses Präparat nochmals aus Methylalkohol krystallisiert war, wurde 3 Min. nach der Auflösung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35.1^{\circ}$  gefunden, und die Enddrehung war nach 3 Stdn.  $+31.6^{\circ}$ .

Heptacetyl-gentiobiose von der angegebenen Anfangsdrehung schmilzt bei 178° (korr.). Sie bildet farblose, lange Nadeln, die sich leicht in Chloroform, Pyridin und Aceton lösen, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, so gut wie gar nicht in Petroläther und Wasser.

Die beschriebene Gewinnung der Heptacetyl-gentiobiose läßt sich, wie wir uns wiederholt überzeugt haben, ebensogut auch mit Mengen von 100 g Acetyl-amygdalin und mehr durchführen.

Bei der Behandlung der Heptacetyl-gentiobiose mit wasser-freiem Pyridin und Essigsäure-anhydrid entsteht die bekannte Oktacetyl-gentiobiose<sup>9)</sup> vom Schmp. 192–193.5° (korr.).

0.1044 g Sbst.: 0.1889 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>19</sub> (678.30). Ber. C 49.54, H 5.65. Gef. C 49.35, H 5.70.

<sup>7)</sup> B. 61, 1754 [1928].

<sup>8)</sup> B. 50, 1065 [1917].

<sup>9)</sup> G. Zemplén, B. 48, 235 [1915].

Die Umwandlung in Aceto-bromgentiobiose haben wir nach der Vorschrift von G. Zemplén<sup>10)</sup> vorgenommen.

#### Hexacetyl-gentiobial.

2 g Aceto-bromgentiobiose wurden in 30 ccm Essigsäure von 75%, die auf 0° gekühlt war, gelöst und mit 1 g Zinkstaub bei derselben Temperatur 3 Stdn. geschüttelt. Dann wurde filtriert und in die 10-fache Wasser-Menge eingegossen. Schon nach wenigen Minuten trat Krystallisation des gebildeten Hexacetyl-gentiobials ein. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen in wenig Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther bei 0° wieder abgeschieden. 0.8 g oder 50% der Theorie.

Zur Analyse war bei 78° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

5.025 mg Sbst.: 9.405 mg CO<sub>2</sub>, 2.629 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub> (560.26). Ber. C 51.40, H 5.76. Gef. C 51.04, H 5.85.

0.3575 g Sbst., in 10 ccm Chloroform gelöst, wurden mit 17.82 ccm *n*/<sub>10</sub>-Bromlösung in Chloroform versetzt und nach 10 Min. das unverbrauchte Halogen bestimmt. Verbraucht waren 12.42 ccm *n*/<sub>10</sub>-Bromlösung statt der berechneten 12.76 ccm.  $[\alpha]_D^{19} = -0.65^{\circ} \times 3.1436/1 \times 0.9907 \times 0.1369 = -15.1^{\circ}$  (in wasser-freiem Pyridin).

Hexacetyl-gentiobial schmilzt bei 126° (korr.). Es löst sich kaum in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Methyl- und heißem Äthylalkohol, leicht in Aceton und Chloroform.

#### Gentiobial (Ia).

5 g Acetylverbindung wurden mit der 10-fachen Menge an methylalkoholischem Ammoniak (bei 0° gesättigt) 24 Stdn. bei Raum-Temperatur aufbewahrt, dann unter geringem Druck zur Trockne verdampft und das gebildete Acetamid durch mehrmaliges Auskochen des Rückstandes mit Essigester entfernt. Schließlich wurde in 20 ccm kochendem Alkohol unter Zusatz der gerade notwendigen geringen Wasser-Menge gelöst und die Lösung sofort auf Eis-Temperatur gekühlt. Bald begann die Krystallisation des Gentiobials. Nach weiterer 2-maliger Krystallisation betrug seine Menge 1.5 g, entspr. 54% der Theorie.

Das luft-trockne Präparat enthielt kein Krystallwasser.

6.206 mg Sbst. (bei 78° und 0.5 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 10.576 mg CO<sub>2</sub>, 3.687 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> (308.16). Ber. C 46.73, H 6.54. Gef. C 46.48, H 6.65.

$[\alpha]_D^{20} = -0.14^{\circ} \times 5.2724/1 \times 1.012 \times 0.1265 = -5.8^{\circ}$  (in Wasser).

0.1265 g Sbst. verbrauchten in wäßriger Lösung beim Schütteln mit einer *n*/<sub>10</sub>-Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff im Laufe von 10 Min. 8.1 ccm davon, während für 2 Atome Halogen 8.21 ccm berechnet sind.

Gentiobial bildet, aus wasser-haltigem Alkohol krystallisiert, farblose Nadelchen, die bei 194° (korr.) schmelzen. Es löst sich in Wasser spielend, dagegen recht schwer in Äthylalkohol. Es reduziert Fehlingsche Lösung bei kurzem Kochen nicht, dagegen kalte Permanganat-Lösung augenblicklich. Von rauchender Salzsäure wird es in der Kälte schnell violett gefärbt und dann unter Abscheidung dunkler Flocken zersetzt. Unterschichtet

<sup>10)</sup> B. 57, 702 [1924].

man eine wäßrige Gentiobial-Lösung mit konz. Schwefelsäure, so entsteht der bekannte, dunkelbraune Ring der Glucalkörper. Mit Resorcin, konz. Salzsäure und Amylalkohol<sup>11)</sup> erfolgt beim Kochen erst violette, dann weinrote Färbung. Kilianis Reagens<sup>12)</sup> färbt violett, nicht blau. Mit wäßriger Gentiobial-Lösung befeuchtetes Fichtenholz wird von Chlorwasserstoff-Dämpfen, genau wie beim Glucal, grün gefärbt.

#### Hexacetyl-hydrogentiobial.

2 g Hexacetyl-gentiobial wurden in Eisessig-Lösung und in Gegenwart von 0.2 g Palladium-Mohr hydriert. Nach wenigen Minuten war die Aufnahme der berechneten Wasserstoff-Menge beendet. Nun wurde die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck verdampft; der hinterbleibende Sirup krystallisierte auf Zusatz von Wasser. Nach 2-maliger Krystallisation aus Wasser schmolz das erhaltene Hexacetyl-hydrogentiobial bei 132—133° (korr.). Ausbeute an diesem reinen Material 1.6 g, entspr. 80% d. Th. Das Präparat löste sich leicht in Alkohol, Ligroin oder Essigester, schwerer in Äther und in Chloroform. Es addierte Brom und reduzierte Fehlingsche Lösung auch bei etwas längerem Kochen nur spurenweise.

Zur Analyse war bei 78° unter 0.5 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.743 mg Sbst.: 8.915 mg CO<sub>2</sub>, 2.655 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>15</sub> (562.27). Ber. C 51.22, H 6.10. Gef. C 51.26, H 6.26.

$[\alpha]_D^{25} = +0.67^\circ \times 1.9882/1 \times 0.9918 \times 0.1211 = +11.1^\circ$  (in wasser-freiem Pyridin).

#### Hydro-gentiobial (IIa).

Die Lösung von 1.5 g Acetylverbindung in 75 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt war, wurde 12 Std. in der Druckflasche bei 20° aufbewahrt und dann verdampft. Hierbei hinterblieb eine farblose Krystallmasse, die zur Entfernung des Acetamids 2-mal mit Essigester ausgekocht wurde. Das nun verbleibende Hydro-gentiobial wurde 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert und betrug dann noch 0.56 g, entspr. 64% d. Th.

Das luft-trockne Hydro-gentiobial enthielt 1 Mol. Krystallwasser.

3.800 mg Sbst.: 6.150 mg CO<sub>2</sub>, 2.487 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> + H<sub>2</sub>O (328.19). Ber. C 43.88, H 7.37. Gef. C 44.14, H 7.32.

Das Krystallwasser konnte durch mehrstündiges Trocknen des Präparats bei 100° und 0.5 mm über Phosphorpentoxyd nur zur Hälfte entfernt werden; denn so erhaltene Präparate ergaben folgende Analysenwerte:

5.222 mg Sbst.: 8.630 mg CO<sub>2</sub>, 3.410 mg H<sub>2</sub>O. — 4.782 mg Sbst.: 7.887 mg CO<sub>2</sub>, 3.080 mg H<sub>2</sub>O.

(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (638.37). Ber. C 45.12, H 7.26. Gef. C 45.07, 44.98, H 7.31, 7.20.

$[\alpha]_D^{25} = -0.29^\circ \times 4.9447/1 \times 1.0124 \times 0.1424 = -9.9^\circ$  (in Wasser).

Bei der Reacetylierung wurde ein Hexacetat vom Schmp. 132° (korr.) und  $[\alpha]_D^{25} = +11.8^\circ$  (in Pyridin) erhalten, das nach dem Mischen mit Hexacetyl-hydrogentiobial keine Depression des Schmelzpunkts zeigte. Bei der vorbergehenden Acetyl-Abspaltung war also keine unvorhergesehene Strukturänderung eingetreten.

<sup>11)</sup> nach A. 443, 235 [1925].

<sup>12)</sup> Arch. Pharmaz. 234, 273 [1896].

### Spaltung von Hydro-gentiobial mit Emulsin unter Bildung von Hydro-glucal.

Eine 10-proz. wäßrige Lösung von 5 g Hydro-gentiobial wurde nach Zusatz von 2 g käuflichem Emulsin und einigen Tropfen Toluol 2 Tage bei 37° aufbewahrt. Die Flüssigkeit, die jetzt stark reduzierte, wurde filtriert, 2-mal aufgekocht, wieder filtriert und nach Zusatz von 2 g Oberhefe vergoren, um den gebildeten Traubenzucker zu entfernen. Jetzt war das Reduktionsvermögen verschwunden. Nun wurde erneut filtriert, das Filtrat unter geringem Druck verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgekocht, der Extrakt wieder verdampft und mehrmals mit Essigester ausgekocht. Die Essigester-Lösung hinterließ beim Verdampfen einen Sirup, der beim Animpfen mit Hydro-glucal sofort erstarrte. Das abgeschiedene Hydro-glucal wurde aus Alkohol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 1.3 g, entspr. 58% d. Th. Nachdem noch 2-mal in der gleichen Weise umkrystallisiert war, zeigte das Präparat den Schmp. von 86°, der keine Änderung erfuhr, wenn das Präparat mit Hydro-glucal gemischt wurde, das aus Acetyl-hydroglucal bereitet war.

0.1048 g Sbst.: 0.1864 g CO<sub>2</sub>, 0.0787 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (148.1). Ber. C 48.62, H 8.17. Gef. C 48.51, H 8.40.

$[\alpha]_D^{20} = +1.29^\circ \times 3.0380/1 \times 1.0300 \times 0.2336 = +16.3^\circ$  (in Wasser).

#### 444. Burckhardt Helferich und Richard Gootz: Über einige neue 1-Acyl-Derivate der Glucose. Synthese des $\alpha$ -Benzyl-glucosids.

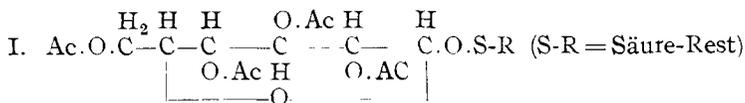
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1929.)

In verschiedenen Fällen ist die Darstellung von  $\alpha$ -Glucosiden geglückt. Aber eine allgemein anwendbare und glatt verlaufende Methode dazu gibt es noch nicht. Besonders dann, wenn es sich um komplizierte Alkohole, z. B. partiell acylierte Zucker, handelt, erhält man schlechte oder gar keine Resultate.

Es sind in der vorliegenden Arbeit einige 1-Acyl-Derivate der Glucose aus Aceto-bromglucose hergestellt, mit der Absicht, diese Substanzen auf ihre Verwendbarkeit zur Glucosid-Synthese, speziell solcher von  $\alpha$ -Glucosiden, zu prüfen.

Durch Umsatz der Aceto-bromglucose mit den Natrium- oder Silber-salzen der betreffenden Säuren erhält man in geeignetem Lösungsmittel solche 1-Acyl-tetracetyl-glucosen (I). Es wurden Salze der Ameisen-



säure, der Phthal-methyl-ester-säure, der *p*-Toluol-sulfonsäure und der Trichlor-essigsäure verwandt und die entsprechenden Acyl-tetracetyl-glucosen erhalten. Nach der Umsetzung sind es wahrscheinlich  $\beta$ -Verbindungen. Sicher ist dies — nach der Drehung — der Fall bei der Formyl-Verbindung. Denn es gelang zufällig, aus einer Mutterlauge nach einer anderen